

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 4/605, 10/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/33881
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. Juli 1999 (08.07.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/08050	(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 10. Dezember 1998 (10.12.98)		
(30) Prioritätsdaten: 197 57 540.4 23. Dezember 1997 (23.12.97) DE	Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungstaaten ausser US): TARGOR GMBH [DE/DE]; Rheinstrasse 4 G, D-55116 Mainz (DE).		
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FRITZE, Cornelia [DE/DE]; Geisenheimer Strasse 97, D-60529 Frankfurt (DE). BOHNEN, Hans [DE/DE]; Grenzstrasse 146, D-47441 Moers (DE).		
(74) Anwalt: ACKERMANN, Joachim; Hoechst Research & Tech- nology Deutschland GmbH & Co. KG, Patent- und Lizen- zabteilung, Gebäude K 801, D-65926 Frankfurt am Main (DE).		
(54) Title: SUPPORTED CATALYST SYSTEM FOR THE POLYMERISATION OF OLEFINS		
(54) Bezeichnung: GETRÄGERTES KATALYSATORSYSTEM ZUR POLYMERISATION VON OLEFINEN		
(57) Abstract		
The invention relates to a supported catalyst system, comprising a) a support material, b) a Lewis base of formula (I), c) an organometallic compound of formula (II) as cocatalyst, d) at least one metallocene, and e) an organometallic compound of formula (III), where the organometallic compound of formula (II) is linked to the support material by a covalent bond. The supported catalyst system can be used for producing olefin polymers.		
(57) Zusammenfassung		
Die vorliegende Erfindung betrifft ein geträgertes Katalysatorsystem, enthaltend a) einen Träger, b) eine Lewis-Base der Formel (I), c) eine Organometallverbindung der Formel (II) als Kokatalysator, d) mindestens ein Metallocen, e) Organometallverbindung der Formel (III), worin die Organometallverbindung der Formel (II) kovalent an den Träger gebunden ist. Das geträgerte Katalysatorsystem kann zur Herstellung von Olefinpolymeren verwendet werden.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Beschreibung

GETRÄGERTES KATALYSATORSYSTEM ZUR POLYMERISATION VON OLEFINEN

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein geträgertes Katalysatorsystem, enthaltend mindestens ein Metallen, einen Co-Katalysator, ein Trägermaterial, eine Lewis-Base und eine Organometallverbindung. Das Katalysatorsystem kann vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden. Hierbei wird auf die Verwendung von Aluminoxanen wie Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator verzichtet und
10 dennoch eine hohe Katalysatoraktivität und gute Polymermorphologie erzielt.

Die Rolle von kationischen Komplexen bei der Ziegler-Natta-Polymerisation mit Metallocenen ist allgemein anerkannt (H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, R. Rieger, R. Waymouth, Angew. Chem. 1995, 107, 1255-1283).

15 MAO als wirksamer Co-Katalysator hat den Nachteil in hohem gberschu8 eingesetzt werden zu müssen. Die Darstellung katonischer Alkylkomplexe eröffnet den Weg MAO freier Katalysatoren mit vergleichbarer Aktivität, wobei der Co-Katalysator nahezu stöchiometrisch eingesetzt werden kann.

20 Die Synthese von "Kationen-ähnlichen" Metallocen-Polymerisationskatalysatoren, wird im J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3623 beschrieben. Ein Verfahren zur Herstellung von Salzen der allgemeinen Form LMX^+XA^- nach dem oben beschriebenen Prinzip wird in EP 520 732 beansprucht.

25 EP 558158 beschreibt zwitterionische Katalysatorsysteme, die aus Metallocendialkyl-Verbindungen und Salzen der Form $[R_3NH]^+[B(C_6H_5)_4]^-$ dargestellt werden. Die Umsetzung eines solchen Salzes mit z.B. Cp_2ZrMe_2 liefert durch Protolyse unter Methanabspaltung intermediär ein Zirkonocenmethyl-Kation. Dieses reagiert über C-H-Aktivierung zum Zwitterion $Cp_2Zr^+-(m-C_6H_4)-BPh_3^-$ ab. Das Zr-
30 Atom ist dabei kovalent an ein Kohlenstoffatom des Phenylrings gebunden und wird über agostische Wasserstoffbindungen stabilisiert.

US 5, 348, 299 beschreibt zwitterionische Katalysatorsysteme, die aus Metallocendialkyl-Verbindungen und Salzen der Form $[R_3NH]^+[B(C_6H_5)_4]^-$ durch Protolyse dargestellt werden. Die C-H-Aktivierung als Folgereaktion unterbleibt dabei. EP 426 637 beschreibt ein Verfahren in dem das Lewis-saure CPh_3^+ Kation zur Abstraktion der Methylgruppe vom Metallzentrum eingesetzt wird. Als schwach koordinierendes Anion fungiert ebenfalls $B(C_6F_5)_4^-$.

Für eine industrielle Nutzung von Metallocen-Katalysatoren ist eine Trägerung vorteilhaft, um die Morphologie des resultierenden Polymers zu beeinflussen. Die Trägerung von kationischen Metallocen-Katalysatoren auf Basis von Borat-Anionen ist in WO 9109882 beschrieben. Dabei wird das Katalysatorsystem, durch Aufbringen einer Dialkylmetallocen-Verbindung und einer Brönsted-sauren, quartären Ammonium Verbindung, mit einem nichtkoordinierenden Anion wie Tetrakis-pentafluorphenylborat, auf einem anorganischen Träger, gebildet. Das Trägermaterial wird zuvor mit einer Trialkylaluminium-Verbindung umgesetzt.

Nachteil dieses Trägerungsverfahrens ist, daß nur ein geringer Teil des eingesetzten Metallocens durch Physisorption an dem Trägermaterial fixiert ist. Bei der Dosierung des Katalysatorsystems in den Reaktor kann das Metallocen leicht von der Trägeroberfläche abgelöst werden. Dies führt zu einer teilweise homogen verlaufenden Polymerisation, was eine unbefriedigende Morphologie des Polymers zur Folge hat.

In WO 96/04319 wird ein Katalysatorsystem beschrieben, in welchem der Cokatalysator kovalent an das Trägermaterial gebunden ist. Dieses Katalysatorsystem weist jedoch eine geringe Polymerisationsaktivität auf, zudem kann die hohe Empfindlichkeit der geträgerten kationischen Metallocen-Katalysatoren zu Problemen bei der Einschleusung in das Polymerisationssystem führen.

Die Aufgabe bestand darin ein geträgertes Katalysatorsystem zur Verfügung zu

3

stellen, welches die Nachteile des Standes der Technik vermeidet und trotzdem hohe Polymerisationsaktivitäten und eine gute Polymermorphologie garantiert. Zudem bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorsystems zu entwickeln, das es ermöglicht die Aktivierung des Katalysatorsystems wahlweise vor dem Einschleusen oder aber erst im Polymerisationssystem durchzuführen.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein geträgertes Katalysatorsystem und ein Verfahren zu dessen Herstellung. Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält

- a) einen Träger
 - b) eine Lewis-Base der Formel I
 - c) eine Organometallverbindung der Formel II als Cokatalysator
 - d) mindestens ein Metallocen,
 - e) Organometallverbindung der Formel III,
- worin die Organometallverbindung der Formel II kovalent an den Träger gebunden ist.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem ist erhältlich durch a) Umsetzung einer Lewis-Base der Formel I und einer Organometallverbindung der Formel II mit einem Träger und b) anschließende Umsetzung des in Schritt a) erhaltenen Reaktionsproduktes (modifiziertes Trägermaterial) mit einer Lösung oder Suspension, enthaltend eine Metallocen-Verbindung und mindestens eine Organometall-Verbindung der Formel III. Die Aktivierung des Metallocens durch Umsetzung mit dem in Schritt a) erhaltenen Reaktionsprodukt kann wahlweise vor dem Einschleusen in den Reaktor vorgenommen werden oder aber erst im Reaktor durchgeführt werden. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers beschrieben. Die Zugabe eines Additivs, z.B. Antistatikums, welches zum Polymerisationssystem zudosiert wird, kann zusätzlich von Vorteil sein.

Der Träger ist ein poröser anorganischer oder organischer Feststoff. Bevorzugt enthält der Träger mindestens ein anorganisches Oxid, wie Siliziumoxid,

Aluminiumoxid, Aluminosilicate, Zeolithe, MgO, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, ThO₂, Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃, MgCO₃, Na₂SO₄, Al₂(SO₄)₃, BaSO₄, KNO₃, Mg(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, Na₂O, K₂O, oder Li₂O, insbesondere Siliziumoxid und/oder Aluminiumoxid. Der Träger kann auch mindestens ein Polymer enthalten, z.B. ein Homo- oder Copolymer, ein vernetztes Polymer oder Polymerblends. Beispiele für Polymere sind Polyethylen, Polypropylen, Polybuten, Polystyrol, mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol, Polyvinylchlorid, Acryl-Butadien-Styrol-Copolymer, Polyamid, Polymethacrylat, Polycarbonat, Polyester, Polyacetal oder Polyvinylalkohol.

Der Träger weist eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1 000 m²/g, bevorzugt von 150 bis 500 m²/g auf. Die mittlere Partikelgröße des Trägers beträgt 1 bis 500 nm, bevorzugt 5 bis 350 nm.

Bevorzugt ist der Träger porös mit einem Porenvolumen des Trägers von 0,5 bis 4,0 ml/g, bevorzugt 1,0 bis 3,5 ml/g. Ein poröser Träger weist einen gewissen Anteil an Hohlräumen (Porenvolumen) auf. Die Form der Poren ist meist unregelmäßig, häufig sphärisch ausgebildet. Die Poren können durch kleine Porenöffnungen miteinander verbunden sein. Der Porendurchmesser beträgt vorzugsweise etwa 2 bis 50 nm. Die Partikelform des porösen Trägers kann irregulär oder sphärisch sein. Die Teilchengröße des Trägers kann z. B. durch kryogene Mahlung und/oder Siebung beliebig eingestellt werden.

Die Lewis-Base entspricht der allgemeinen Formel I, worin



R³, R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₂₀-Alkyl-, C₆-C₄₀-Aryl-, C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder C₇-C₄₀-Arylalkyl-Gruppe sein kann. Außerdem können entweder zwei Reste oder alle drei Reste R³, R⁴ und R⁵ über C₂-C₂₀-Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein. M² ist ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente,

insbesondere Stickstoff oder Phosphor.

Beispiele für Verbindungen der Formel I sind:

Triethylamin

5 Triisopropylamin

Triisobutylamin

Tri(n-butyl)amin

N,N-Dimethylanilin

N,N-Diethylanilin

10 N, N-2,4,6-Pentamethylanilin

Dicyclohexylamin

Pyridin

Pyrazin

Triphenylphosphin

15 Tri (methylphenyl)phosphin

Tri (dimethylphenyl)phosphin

Bei den Organometall-Verbindungen der Formel II handelt es sich um starke, neutrale Lewissäuren

20



worin

25 M^3 ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist, bevorzugt Bor und Aluminium und

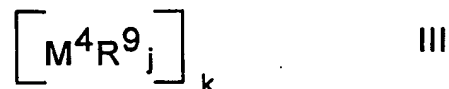
R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sein kann und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine C_1 - C_{40} -halogenhaltige Gruppe, wie C_1 - C_{40} -Halogen-Alkyl-,
30 C_6 - C_{40} -Halogen-Aryl-, C_7 - C_{40} -Halogen-Alkyl-Aryl- oder C_7 - C_{40} -Halogen-Aryl-Alkyl-Gruppe bedeutet, wobei mindestens einer der Reste R^6 , R^7 und R^8 eine C_1 - C_{40} -

halogenhaltige Gruppe ist.

Beispiele für bevorzugte Organometall-Verbindungen der Formel II sind

Trispentafluorphenylboran und Trispentafluorphenylalan.

Bei den Organometallverbindungen der Formel III handelt es sich um neutrale
 5 Lewissäuren, worin



M⁴ ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente
 ist. Bevorzugt sind dabei die Elemente Magnesium und Aluminium. Besonders
 bevorzugt ist Aluminium.

10 Die Reste R⁹ Können gleich oder verschieden sein und sind ein Wasserstoffatom,
 ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-Kohlenwasserstoff-Gruppe wie eine C₁-C₂₀- Alkyl-, C₆-
 C₄₀-Aryl-, C₇-C₄₀-Aryl-alkyl oder C₇-C₄₀-Alkyl-aryl-Gruppe.

j ist eine ganze Zahl von 1 bis 3 und k ist eine ganze Zahl von 1 bis 4.

15 Beispiele für bevorzugte Organometall-Verbindungen der Formel III sind

Trimethylaluminium

Triethylaluminium

Triisopropylaluminium

20 Trihexylaluminium

Trioctylaluminium

Tri-n-butylaluminium

Tri-n-propylaluminium

Triisoprenaluminium

25 Dimethylaluminiummonochlorid

Diethylaluminiummonochlorid

Diisobutylaluminiummonochlorid

Methylaluminiumsesquichlorid

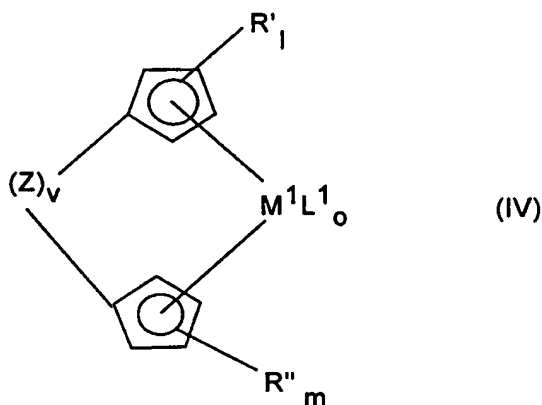
30 Ethylaluminiumsesquichlorid

Dimethylaluminiumhydrid
Diethylaluminiumhydrid
Diisopropylaluminiumhydrid
Dimethylaluminium(trimethylsiloxid)
5 Dimethylaluminium(triethylsiloxid)
Phenylalan
Pentafluorphenylalan
o-Tolylalan

10 Metallocenverbindungen können z.B. verbrückte oder unverbrückte
Biscyclopentadienylkomplexe sein, wie sie z.B. in EP 129 368, EP 561 479, EP 545
304 und EP 576 970 beschrieben sind, Monocyclopentadienylkomplexe, wie
verbrückte Amidocyclopentadienylkomplexe die z.B. in EP 416 815 beschrieben
sind, mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe wie in EP 632 063 beschreiben, -
15 Ligand substituierte Tetrahydropentalene wie in EP 659 758 beschrieben oder -
Ligand substituierte Tetrahydroindene wie in EP 661 300 beschrieben.

Außerdem können Organometallverbindungen eingesetzt werden in denen der
komplexierende Ligand kein Cyclopentadienyl-Liganden enthält. Beispiele hierfür
20 sind Diamin-Komplexe der III. und IV. Nebengruppe des Periodensystems der
Elemente, wie sie z.B. bei D.H. McConville, et al., Macromolecules, 1996, 29, 5241
und D.H. McConville, et al., J. Am. Chem. So., 1996, 118, 10008 beschrieben
werden. Außerdem können Diimin-Komplexe der VIII. Nebengruppe des
Periodensystems der Elemente (z.B. Ni^{2+} oder Pd^{2+} Komplexe), wie sie bei Brookhart
25 et al., J. Am. Chem. So. 1995, 117, 6414 und, Brookhart et al., J. Am. Chem. So.,
1996, 118, 267 beschrieben werden, eingesetzt werden. Ferner lassen sich 2,6-
bis(imino)pyridyl-Komplexe der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der
Elemente (z.B. Co^{2+} oder Fe^{2+} Komplexe), wie sie bei Brookhart et al., J. Am. Chem.
So. 1998, 120, 4049 und Gibson et al., Chem. Commun. 1998, 849 beschrieben
30 werden, einsetzen.

Bevorzugte Metallocenverbindungen sind unverbrückte oder verbrückte Verbindungen der Formel IV,



5 worin

M^1 ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf,

R' gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR_3^x sind, worin R^x gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_{40} -

10 kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{10} -Fluoralkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{10} -Fluoraryl, C_6-C_{10} -Aryloxy, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl oder C_8-C_{40} -Arylalkenyl sind, oder $R=$ sind eine C_1-C_{30} - kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{25} -Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2-C_{25} -Alkenyl, C_3-C_{15} -Alkylalkenyl, C_6-C_{24} -Aryl, C_5-C_{24} -

15 Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C_7-C_{30} -Arylalkyl, C_7-C_{30} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_1-C_{25} -Alkyl, fluorhaltiges C_6-C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7-C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7-C_{30} -Alkylaryl oder C_1-C_{12} -Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R' Können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R' und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C_4-C_{24} -

20 Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

R'' gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR_3^x sind, worin R^x gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_{40} - kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{10} -Fluoralkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{14} -Aryl, C_6-C_{10} -Fluoraryl, C_6-C_{10} -Aryloxy, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{40} -Arylalkyl,

C_7 - C_{40} -Alkylaryl oder C_8 - C_{40} -Arylalkenyl sind, oder R'' sind eine C_1 - C_{30} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{25} -Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2 - C_{25} -Alkenyl, C_3 - C_{15} -Alkylalkenyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_5 - C_{24} -Heteroaryl, z. B. Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C_7 - C_{30} -Arylalkyl, C_7 - C_{30} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_1 - C_{25} -Alkyl, fluorhaltiges C_6 - C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Alkylaryl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R'' können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R'' und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C_4 - C_{24} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

- 10 I gleich 5 für $v = 0$, und I gleich 4 für $v = 1$ ist,
 m gleich 5 für $v = 0$, und m gleich 4 für $v = 1$ ist,
 L¹ gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, oder OR^y , SR^y , $OSiR_3^y$, SiR_3^y , PR_2^y oder NR_2^y bedeuten, worin R^y ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} Alkylgruppe, eine halogenierte C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_6 - C_{20} Arylgruppe oder eine halogenierte C_6 - C_{20} Arylgruppe sind, oder L¹ sind eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, Trifluormethansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethansulfonyl-Gruppe,
 o eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist,
 20 Z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet und v ist 0 oder 1.

Beispiele für Z sind Gruppen $M^2R^zR^{z'}$, worin M^2 Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und R^z und $R^{z'}$ gleich oder verschieden eine C_1 - C_{20} -

- 25 kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{14} -Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist Z gleich CH_2 , CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$, $CH(C_6H_5)C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $(CH_3)_2Si$, $(CH_3)_2Ge$, $(CH_3)_2Sn$, $(C_6H_5)_2Si$, $(C_6H_5)(CH_3)Si$, $(C_6H_5)_2Ge$, $(C_6H_5)_2Sn$, $(CH_2)_4Si$, $CH_2Si(CH_3)_2$, o- C_6H_4 oder 2,2'-(C_6H_4)₂. Z kann auch mit einem oder mehreren Resten R' und/oder R'' ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.
 30

Bevorzugt sind chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel IV, insbesondere solche in denen v gleich 1 ist und einer oder beide Cyclopentadienylringe so substituiert sind, daß sie einen Indenylring darstellen. Der Indenylring ist bevorzugt substituiert, insbesondere in 2-, 4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7 oder 2,4,5,6-Stellung, mit C_1 - C_{20} -kohlenstoffhaltigen Gruppen, wie C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_6 - C_{20} -Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten des Indenylrings zusammen ein Ringsystem bilden können.

Beispiele für Metallocenverbindungen sind:

- 10 Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

5 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl)zirkoniumdi-chlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl)zirkonium-
dichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4--acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

15 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

1,4-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

1,2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

20 1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

[4-(0⁵-Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(0⁵-4,5-tetrahydropentalen)]-
dichlorozirkonium

[4-(0⁵-3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(0⁵-4,5-tetrahydropentalen)]-
dichlorozirkonium

25 [4-(0⁵-3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(0⁵-4,5-tetrahydropentalen)]-
dichlorozirkonium

[4-(0⁵-Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(0⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

[4-(0⁵-Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(0⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichloro-
zirkonium

30 [4-(0⁵-Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(0⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-
dichlorohafnium

[4-(0⁵-3--tert. Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(0⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

4-(0⁵-3--Isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(0⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

5 4-(0⁵-3--Methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(0⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

4-(0⁵-3--Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-2-trimethylsilyl-4,7,7-trimethyl-(0⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

10 4-(0⁵-3--tert. Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(0⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium

(Tertbutylamido)-(tetramethyl-0⁵-cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan

(Tertbutylamido)-(tetramethyl-0⁵-cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-dichlorotitan-dichlorotitan

(Methylamido)-(tetramethyl-0⁵-cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan

15 (Methylamido)-(tetramethyl-0⁵-cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-dichlorotitan

(Tertbutylamido)-(2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)-dimethylsilyl-dichlorotitan

Bis-(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid

Bis-(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid

Bis-(1,3-dimethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid

20 Tetrachloro-[1-[bis(0⁵-1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-3-0⁵-cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-3-0⁵-9H-fluoren-9-yliden)butan]di-zirkonium

Tetrachloro-[2-[bis(0⁵-2-methyl-1H-inden-1-yliden)methoxysilyl]-5-(0⁵-2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-5-(0⁵-9H-fluoren-9-yliden)hexan]di-zirkonium

25 Tetrachloro-[1-[bis(0⁵-1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-6-(0⁵-cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-6-(0⁵-9H-fluoren-9-yliden)-3-oxaheptan]di-zirkonium

Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl

30 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl

- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
5 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
10 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
15 Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
20 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl)zirkoniumdi-methyl
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl)zirk-
25 oniumdimethyl
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)zirkoniumdimethyl
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
30 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

1,4-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl

1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl

1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

5 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

[4-(0⁵-Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(0⁵-4,5-tetrahydropentalen)]-
dimethylzirkonium

10 [4-(0⁵-3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(0⁵-4,5-tetrahydropentalen)]-
dimethylzirkonium

[4-(0⁵-3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(0⁵-4,5-tetrahydropentalen)]-
dimethylzirkonium

[4-(0⁵-Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(0⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dimethyltitan

15 [4-(0⁵-Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(0⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-
dimethylzirkonium

[4-(0⁵-Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(0⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-
dimethylhafnium

[4-(0⁵-3--tert.Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(0⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-
dimethyltitan

20 4-(0⁵-3--Isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(0⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-
dimethyltitan

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
5 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
10 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafnuimdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
15 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
20 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-pentyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
25 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
30 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
5 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
10 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
15 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
20 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
25 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
30 Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid
Dimethylgermandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid

Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Ethylidenbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Ethylidenbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

5 Ethylidenbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid

Ethylidenbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl

Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdibenzyl

Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandibenzyl

Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdimethyl

Ethylidenbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)titandimethyl

Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)

Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumbis(dimethylamid)

Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titanbis(dimethylamid)

15 Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid

Phenylphosphandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Phenylphosphandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

Phenylphosphandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

20

Weiterhin bevorzugt sind die entsprechenden Zirkondimethyl-Verbindungen und die entsprechenden Zirkon- η^4 -Butadien-Verbindungen, sowie die entsprechenden Verbindungen mit 1,2-(1-methyl-ethandiyl)-, 1,2-(1,1-dimethyl-ethandiyl)- und 1,2-(1,2-dimethyl-ethandiyl)-Brüche.

25

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird das Trägermaterial in einem organischen Lösemittel suspendiert. Geeignete Lösemittel sind aromatische oder aliphatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan, Heptan, Dodecan, Toluol oder Xylol oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie

30 Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe, wie o-Dichlorbenzol. Der Träger kann zuvor mit einer Organometall-Verbindung der

Formel III vorbehandelt werden. Anschließend wird eine oder mehrere Lewis-Basen der Formel I zu dieser Suspension gegeben, wobei die Reaktionszeit zwischen 1 Minute und 48 Stunden liegen kann, bevorzugt ist eine Reaktionszeit von 10 Minuten und 2 Stunden. Die Reaktionslösung kann isoliert und anschließend resuspendiert werden oder aber auch direkt weiter mit einer Organometall-Verbindung der Formel II umgesetzt werden. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 48 Stunden, bevorzugt ist eine Reaktionszeit von 10 Minuten und 2 Stunden. Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine oder mehrere Lewis-Basen der Formel I in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis mit einer oder mehreren Organometall-Verbindungen der Formel II umgesetzt werden. Bevorzugt ist die Menge von 1 bis 4 Äquivalenten einer Lewis-Base der Formel I mit einem Äquivalent einer Organometall-Verbindung der Formel II. Besonders bevorzugt ist die Menge von einem Äquivalent einer Lewis-Base der Formel I mit einem Äquivalent einer Organometall-Verbindung der Formel II. Das Reaktionsprodukt dieser Umsetzung ist eine metalloceniumbildende Verbindung, die kovalent an das Trägermaterial fixiert ist. Es wird nachfolgend als modifiziertes Trägermaterial bezeichnet. Die Reaktionslösung wird anschließend filtriert und mit einem der oben genannten Lösemittel gewaschen. Danach wird das modifizierte Trägermaterial im Vakuum getrocknet.

Die Umsetzung der Mischung einer oder mehrerer Metallocenverbindungen z.B. der Formel IV und einer oder mehrerer Organometallverbindungen der Formel III mit dem modifizierten Trägermaterial geht vorzugsweise so vonstatten, daß eine oder mehrere Metallocenverbindung z.B. der Formel IV in einem oben beschriebenen Lösemittel gelöst bzw. suspendiert wird und anschließend eine oder mehrere Organometall-Verbindungen der Formel III, die vorzugsweise ebenfalls gelöst bzw. suspendiert ist, umgesetzt werden. Das stöchiometrische Verhältnis an Metallocenverbindung z.B. der Formel IV und einer Organometallverbindung der Formel III beträgt 100 1 bis 10^{-4} : 1. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis 1:1 bis 10^{-2} :1.

Das modifizierte Trägermaterial kann entweder direkt im Polymerisationsreaktor oder vor der Zugabe zum Polymerisationsreaktor in einem Reaktionsgefäß mit einer Mischung aus einer Metallocenverbindung der Formel IV und einer Organometallverbindung der Formel III umgesetzt werden. Die Zugabe einer Organometallverbindung der Formel III hat einen positiven Einfluß auf die Aktivität des Katalysatorsystems. Polymerisationskatalysatoren bestehend aus einem wie oben beschriebenen modifizierten Trägermaterial und einer Metallocenverbindung z.B. der Formel IV zeigen deutlich niedrigere Aktivitäten verglichen mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem, das eine Mischung aus dem oben beschriebenen modifizierten Trägermaterial, einer Metallocenverbindung z.B. der Formel IV und einer Organometallverbindung der Formel III enthält. Die Menge an modifiziertem Träger zu einer Metallocenverbindung z.B. der Formel IV beträgt vorzugsweise 10 g : 1 : mol bis 10^{-3} : 1 : mol. Das stöchiometrische Verhältnis an Metallocenverbindung z.B. der Formel IV zu der auf dem Träger fixierten Organometallverbindung der Formel II beträgt 100 : 1 bis 10^{-4} : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 10^{-2} : 1.

Das geträgerte Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden. Es kann aber auch nach Entfernen des Lösemittels resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden. Der Vorteil dieser Aktivierungsmethode liegt darin, daß es die Option bietet das polymerisationsaktive Katalysatorsystem erst im Reaktor entstehen zu lassen. Dadurch wird verhindert, daß beim Einschleusen des luftempfindlichen Katalysators zum Teil Zersetzung eintritt.

Weiterhin wird ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers durch Polymerisation eines oder mehrerer Olefine, in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems beschrieben. Die Polymerisation kann eine Homo- oder eine Copolymerisation sein.

Bevorzugt werden Olefine der Formel $R^*-CH=CH-R^s$ polymerisiert, worin R^* und R^s gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine

Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe oder einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen bedeuten, der mit einer Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe substituiert sein kann, oder Rⁿ und R^s mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden. Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Styrol, cyclische Olefine wie Norbornen, Vinylnorbornen, Tetracyclododecen, Ethylidennorbornen, Diene wie 1,3-Butadien oder 1,4-Hexadien, Biscyclopentadien oder Methacrylsäuremethylester.

Insbesondere werden Propylen oder Ethylen homopolymerisiert, Ethylen mit einem oder mehreren C₃-C₂₀-1-Olefinen, insbesondere Propylen, und /oder einem oder mehreren C₄-C₂₀-Dienen, insbesondere 1,3-Butadien, copolymerisiert oder Norbornen und Ethylen copolymerisiert.

Die Polymerisation wird bevorzugt bei einer Temperatur von - 60 bis 300 °C, besonders bevorzugt 30 bis 250 °C, durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar. Die Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig, in Lösung, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium durchgeführt werden.

Das geträgerte Katalysatorsystem kann entweder direkt im Polymerisationssystem gebildet werden oder es kann als Pulver oder noch Lösemittel behaftet wieder resuspendiert und als Suspension in einem inerten Suspensionsmittel in das Polymerisationssystem eindosiert werden.

Zur Herstellung von Olefinpolymeren mit breiter Molekulargewichtsverteilung werden bevorzugt Katalysatorsysteme verwendet, die zwei oder mehr verschiedene Übergangsmetallverbindungen, z. B. Metallocene enthalten.

Zur Entfernung von im Olefin vorhandenen Katalysatorgiften ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium oder

Triisobutylaluminium vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder getrennt.

5

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar.

10

Dabei wird die erfindungsgemäße Verbindung in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall von bevorzugt 10^{-3} bis 10^{-8} , vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-7} mol Übergangsmetall pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen angewendet. Geeignete Lösemittel zur Darstellung sowohl der erfindungsgemäßen geträgerten chemischen Verbindung als auch des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind aliphatische oder aromatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan oder Toluol, etherische Lösemittel, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Diethylether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise o-Dichlorbenzol.

15

20

Vor Zugabe des Katalysatorsystems enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße geträgerte chemische Verbindung, und mindestens eine Übergangsmetallverbindung (wie ein Metallen) kann zusätzlich eine andere Alkylaluminiumverbindung wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Trioctylaluminium oder Isoprenylaluminium zur Inertisierung des Polymerisationssystems (beispielsweise zur Abtrennung vorhandener Katalysatorgifte im Olefin) in den Reaktor gegeben werden. Diese wird in einer Konzentration von 100 bis 0,01 mmol Al pro kg Reaktorinhalt dem Polymerisationssystem zugesetzt.

25

30

Bevorzugt werden Triisobutylaluminium und Triethylaluminium in einer Konzentration von 200 bis 0,001 mmol Al pro kg Reaktorinhalt eingesetzt, dadurch kann bei der Synthese eines geträgerten Katalysatorsystems das molare Al/M-Verhältnis klein gewählt werden.

Weiterhin kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Additiv wie ein Antistatikum verwendet werden z.B. zur Verbesserung der Kornmorphologie des Olefinpolymers. Generell Können alle Antistatika, die für die Polymerisation geeignet sind, verwendet werden. Beispiele hierfür sind Salzgemische aus Calciumsalzen der Medialansäure und Chromsalze der N-Stearyl-anthranilsäure, die in DE-A-3543360
5 beschrieben werden. Weitere geeignete Antistatika sind z.B. C₁₂- bis C₂₂- Fettsäureseifen von Alkali- oder Erdalkalimetallen, Salze von Sulfonsäureestern, Ester von Polyethylenglycolen mit Fettsäuren, Polyoxyethylenalkylether usw. Eine Übersicht über Antistatika wird in EP-A 107127 angegeben.

10 Außerdem kann als Antistatikum eine Mischung aus einem Metallsalz der Medialansäure, einem Metallsalz der Anthranilsäure und einem Polyamin eingesetzt werden, wie in EP-A 636636 beschrieben.

15 Kommerziell erhältliche Produkte wie Stadis⁷ 450 der Fa. DuPont, eine Mischung aus Toluol, Isopropanol, Dodecylbenzolsulfonsäure, einem Polyamin, einem Copolymer aus Dec-1-en und SO₂ sowie Dec-1-en oder ASA⁷-3 der Fa. Shell und ARU5R⁷ 163 der Firma ICI Können ebenfalls verwendet werden.

20 Vorzugsweise wird das Antistatikum als Lösung eingesetzt, im bevorzugten Fall von Stadis⁷ 450 werden bevorzugt 1 bis 50 Gew.-% dieser Lösung, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Masse des eingesetzten Trägerkatalysators (Träger mit kovalent fixierter metalloceniumbildende Verbindung und eine oder mehrere Metallocenverbindungen z.B. der Formel IV) eingesetzt. Die benötigten Mengen an
25 Antistatikum Können jedoch, je nach Art des eingesetzten Antistatikums, in weiten Bereichen schwanken.

Die eigentliche Polymerisation wird vorzugsweise in flüssigen Monomer (bulk) oder in der Gasphase durchgeführt.

30 Das Antistatikum kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt zur Polymerisation zudosiert werden. Zum Beispiel ist eine bevorzugte Verfahrensweise die, daß das geträgerte

Katalysatorsystem in einem organischen Lösemittel, bevorzugt Alkane wie Heptan oder Isododekan, resuspendiert wird. Anschließend wird es unter Rühren in den Polymerisationsautoklav zugegeben. Danach wird das Antistatikum zudosiert. Die Polymerisation wird bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100/C durchgeführt.

5 Eine weitere bevorzugte Verfahrensweise ist, daß das Antistatikum vor Zugabe des geträgerten Katalysatorsystems in den Polymerisationsautoklav zudosiert wird.

Anschließend wird das resuspendierte geträgerte Katalysatorsystem unter Rühren bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100/C zudosiert. Die Polymerisationszeit kann im Bereich von 00.1 bis 24 Stunden. Bevorzugt ist eine Polymerisationszeit im Bereich von 0.1 bis 5 Stunden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren treten keine Reaktorbeläge auf, es bilden sich keine Agglomerate und die Produktivität des eingesetzten Katalysatorsystems ist hoch. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere zeichnen sich durch eine enge Molekulargewichtsverteilung und gute Kornmorphologie aus.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung haben jedoch keinen limitierenden Charakter.

Beispiel 1

Darstellung modifizierter Träger

5 g SiO₂ (PQ MS 3030, vorbehandelt bei 140/C, 10 mbar, 10 h) wurden in 30 ml Toluol suspendiert. Dazu wurden 0,25 ml N,N-Dimethylanilin gegeben und die Reaktionsmischung 1 h gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung mit 1,02 g Tris(pentafluorophenyl)boran versetzt und eine Stunde gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und dreimal mit Toluol gewaschen. Lösemittelreste wurden vom Rückstand im Ölpumpenvakuum entfernt.

Beispiel 2**Darstellung des Katalysators A**

5 In 3 ml Toluol wurden 8,3 mg Dimethylsilylenbis(2-methylindenyl)zirkoniumdimethyl
gelöst und mit 1 ml 20%iger Trimethylaluminiumlösung in Varsol versetzt. Dazu
gab man 1 g des modifizierten Trägers, rührte eine Stunde und entfernte
Lösemittelreste im Ölpumpenvakuum. Man erhielt 1,15 g eines freifließenden
geträgerten Katalysators.

Beispiel 3**Polymerisation von Propen**

Ein trockener 16-dm³-Reaktor wurde zunächst mit Stickstoff und anschließend mit
Propylen gespült und mit 10 dm³ flüssigem Propylen befüllt.

15 Dann wurden 4 cm³ einer 20 %igen Triisobutylaluminiumlösung in Varsol mit 30 cm³
Heptan verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30/C 15 Minuten
gerührt.

Anschließend wurde der Katalysator aus Beispiel 2 in Heptan resuspendiert und
diese Suspension in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die
20 Polymerisationstemperatur von 65/C aufgeheizt (4/C/min) und das
Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 65/C gehalten. Gestoppt wurde die
Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wurde im
Vakuumtrockenschrank getrocknet.

25 Es resultieren 1,1 kg Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an
Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 132 kg PP/g Metallocen x h.

Beispiel 4**Darstellung des Katalysators B**

30 3 ml Toluol wurden 8,3 mg Dimethylsilylenbis(2-methylindenyl)zirkoniumdimethyl.

Dazu gab man 1 g des modifizierten Trägers, rührte eine Stunde und entfernte Lösemittelreste im Ölpumpenvakuum. Man erhielt 1,05 g eines freifließenden geträgerten Katalysators.

5

Beispiel 5

Polymerisation von Propen

Ein trockener 16-dm³ -Reaktor wurde zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm³ flüssigem Propylen befüllt.

10

Dann wurden 4 cm³ einer 20 %igen Triisobutylaluminiumlösung in Varsol mit 30 cm³ Heptan verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30/C 15 Minuten gerührt.

15

Anschließend wurde der Katalysator aus Beispiel 4 in Heptan resuspendiert und diese Suspension in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 65/C aufgeheizt (40/C/min) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 65/C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

20

Es resultieren 0,33 kg Polypropylen-Pulver, Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 40 kg PP/g Metallocen x h.

Beispiel 6

25

Darstellung des Katalysators C

30

3 ml Toluol wurden 9,1 mg Dimethylsilylenbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid gelöst und mit 1 ml 20%iger Trimethylaluminiumlösung in Varsol versetzt. Dazu gab man 1 g des modifizierten Trägers, rührte eine Stunde und entfernte Lösemittelreste im Ölpumpenvakuum. Man erhielt 1,16 g eines freifließenden geträgerten Katalysators.

Beispiel 7**Polymerisation von Propen**

Ein trockener 16-dm³-Reaktor wurde zunächst mit Stickstoff und anschließend mit
5 Propylen gespült und mit 10 dm³ flüssigem Propylen befüllt.

Dann wurden 4 cm³ einer 20 %igen Triisobutylaluminiumlösung in Varsol mit 30 cm³
Heptan verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30/C 15 Minuten
gerührt. Anschließend wurde der Katalysator aus Beispiel 6 in Heptan resuspendiert
10 und diese Suspension in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf
die Polymerisationstemperatur von 65/C aufgeheizt (4/C/min) und das
Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 65/C gehalten. Gestoppt wurde die
Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wurde im
Vakuumtrockenschrank getrocknet.

15

Es resultieren 1,0 kg Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an
Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 118 kg PP/g Metallocen x h.

Patentansprüche:

1. Geträgertes Katalysatorsystem, enthaltend
 - a) einen Träger
 - 5 b) eine Lewis-Base der Formel I
 - c) eine Organometallverbindung der Formel II als Cokatalysator
 - d) mindestens ein Metallocen,
 - e) Organometallverbindung der Formel III,worin die Organometallverbindung der Formel II kovalent an den Träger
10 gebunden ist.
2. Verwendung eines geträgerten Katalysatorsystems gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines Olefinpolymers.
- 15 3. Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers in Gegenwart eines geträgerten Katalysatorsystems gemäß Anspruch 1.
4. Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysatorsystems gemäß Anspruch 1, enthaltend als Verfahrensschritte
 - 20 a) die Umsetzung einer Lewis-Base der Formel I und einer Organometallverbindung der Formel II mit einem Träger und
 - b) anschließende Umsetzung mit einer Lösung oder Suspension enthaltend eine Metallocen-Verbindung und mindestens eine Organometall-Verbindung der Formel III.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I. National Application No

PCT/EP 98/08050

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F4/605 C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 23005 A (GRACE W R & CO) 1 August 1996 see examples 3,6 see claims 9-11 ---	1-4
X	WO 96 04319 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC ;WALZER JOHN FLEXER JR (US)) 15 February 1996 cited in the application see examples 3-6 ---	1-4
X	WO 97 19959 A (DOW CHEMICAL CO ;GRACE W R & CO (US); CARNAHAN EDMUND M (US); CARN) 5 June 1997 see example 4 see page 2, paragraph 4 - page 6, paragraph 1 --- -/--	1-4



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 April 1999

Date of mailing of the international search report

26/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fischer, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No
PCT/EP 98/08050

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 727 443 A (TOSOH CORP) 21 August 1996 see page 12, line 40 - page 13, line 30 see claims 1,2</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/08050

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9623005 A	01-08-1996	AU 4701796 A EP 0805824 A	14-08-1996 12-11-1997
WO 9604319 A	15-02-1996	US 5643847 A AU 687231 B AU 3204695 A BR 9508487 A CA 2195879 A CN 1157623 A CZ 9700285 A EP 0775164 A JP 10503798 T NO 970409 A PL 318432 A	01-07-1997 19-02-1998 04-03-1996 30-12-1997 15-02-1996 20-08-1997 16-07-1997 28-05-1997 07-04-1998 19-03-1997 09-06-1997
WO 9719959 A	05-06-1997	AU 7475796 A CA 2233655 A CN 1202909 A CZ 9801626 A EP 0863919 A NO 982370 A PL 326932 A	19-06-1997 05-06-1997 23-12-1998 12-08-1998 16-09-1998 27-05-1998 09-11-1998
EP 0727443 A	21-08-1996	JP 8291202 A US 5807938 A	05-11-1996 15-09-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/08050

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F4/605 C08F10/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 23005 A (GRACE W R & CO) 1. August 1996 siehe Beispiele 3,6 siehe Ansprüche 9-11 ---	1-4
X	WO 96 04319 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC ;WALZER JOHN FLEXER JR (US)) 15. Februar 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiele 3-6 ---	1-4
X	WO 97 19959 A (DOW CHEMICAL CO ;GRACE W R & CO (US); CARNAHAN EDMUND M (US); CARN) 5. Juni 1997 siehe Beispiel 4 siehe Seite 2, Absatz 4 - Seite 6, Absatz 1 --- -/--	1-4

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. April 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/04/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fischer, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/08050

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 727 443 A (TOSOH CORP)</p> <p>21. August 1996</p> <p>siehe Seite 12, Zeile 40 - Seite 13, Zeile 30</p> <p>siehe Ansprüche 1,2</p> <p>-----</p>	1-4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/08050

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9623005 A	01-08-1996	AU 4701796 A EP 0805824 A	14-08-1996 12-11-1997
WO 9604319 A	15-02-1996	US 5643847 A AU 687231 B AU 3204695 A BR 9508487 A CA 2195879 A CN 1157623 A CZ 9700285 A EP 0775164 A JP 10503798 T NO 970409 A PL 318432 A	01-07-1997 19-02-1998 04-03-1996 30-12-1997 15-02-1996 20-08-1997 16-07-1997 28-05-1997 07-04-1998 19-03-1997 09-06-1997
WO 9719959 A	05-06-1997	AU 7475796 A CA 2233655 A CN 1202909 A CZ 9801626 A EP 0863919 A NO 982370 A PL 326932 A	19-06-1997 05-06-1997 23-12-1998 12-08-1998 16-09-1998 27-05-1998 09-11-1998
EP 0727443 A	21-08-1996	JP 8291202 A US 5807938 A	05-11-1996 15-09-1998